

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)[Generate Collection](#)[Print](#)

L2: Entry 15 of 20

File: DWPI

Jul 9, 1993

DERWENT-ACC-NO: 1993-252860

DERWENT-WEEK: 199332

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Weather resistant acrylic! resin film for greenhouses, sun roofs etc. - includes UV absorber and copolymer e.g. methyl methacrylate! obtd. by copolymerisation with UV absorber providing reduced bleed-out of absorber

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI RAYON CO LTD (MITR)

PRIORITY-DATA: 1991JP-0022670 (January 24, 1991)

[Search Selected](#)[Search ALL](#)[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input checked="" type="checkbox"/> JP 05170941 A	July 9, 1993		011	C08J005/18

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 05170941A	January 24, 1991	1991JP-0022670	

INT-CL (IPC): C08J 5/18; C08K 5/00; C08L 33/06; C08L 33/06; C09K 3/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 05170941A

BASIC-ABSTRACT:

The film contains a copolymer, which is copolymerised with an UV absorber, and an UV absorber.

Pref. the copolymer is a methyl methacrylate 2-hydroxy- 4-(methacryloyloxy ethoxy) benzophenone copolymer.

Specifically, the acrylic resin is, e.g. Highpet HBS000(RTM). One of the copolymer (CO-A) comprises 70 wt.% of methyl methacrylate(MMA) and 30 wt.% of 2-hydroxy- 4-(methacryloyloxy ethoxy)benzophenone(HMEB) as an UV absorber. Another UV absorber is, e.g. Tinuvin P(RTM: 2-(5-methyl-2-hydroxy-phenyl) benzotriazole).

USE/ADVANTAGE - The acrylic resin film is used as covering material for greenhouses, sun roofs, and solar water warmers. It gives no bleeding out of the UV absorber and has a high weather resistance.

In an example, a resin compsn. comprising 98 pts.wt. of Highpet HBS000, 1 pt.wt. of CO-A, and 1 pt.wt. of Tinuvin P was extruded to give an acrylic resin film with a thickness of 50 microns. The film had a visible light transmission of 93.3%; a haze of 1.1 and a high bleed-out resistanceVA

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-170941

(43)公開日 平成5年(1993)7月9日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 J 5/18	CEY	9267-4F		
C 08 K 5/00		7167-4J		
C 08 L 33/06	LHV	7921-4J		
// C 09 K 3/00	104	9049-4H		
C 08 L 33/06				

審査請求 未請求 請求項の数2(全11頁)

(21)出願番号 特願平3-22670

(22)出願日 平成3年(1991)1月24日

(71)出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社
東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72)発明者 田山末広

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内

(72)発明者 井上雅勇

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内

(74)代理人 弁理士 田中宏(外1名)

(54)【発明の名称】耐候性が改良されたアクリル樹脂フィルム

(57)【要約】

(目的)紫外線吸収剤がブリードアウトすることのない、物性が優れ、耐候性を改良したアクリル樹脂フィルムを提供する。

(構成)紫外線吸収剤を共重合させたポリマーと紫外線吸収剤とを併用して含有させることによって、耐候性が改良されたアクリル樹脂フィルムを得る。紫外線吸収剤を共重合させたポリマーとしては、特にメチルメタクリレートと2-ヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシエトキシ)ベンゾフェノンの共重合体が好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】紫外線吸収剤を共重合させたポリマーと紫外線吸収剤とを含有する耐候性アクリル樹脂フィルム。

【請求項2】紫外線吸収剤を共重合させたポリマーが、メチルメタクリレートと2-ヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシエトキシ)ベンゾフェノンの共重合体である請求項1記載の耐候性アクリル樹脂フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、温室、サンルーフ、看板、ドーム、標識、防音壁あるいは太陽温水器等の被覆材として有効な耐候性が改良されたアクリル樹脂フィルム及び該フィルムを積層したフィルム又はシートに関する。

【0002】

【従来の技術】アクリル樹脂はプラスチック材料の中でも最も耐候性の優れる材料として知られており、メチルメタクリレートを主成分とする重合体のフィルムはその特徴を活かして各種プラスチック材料の上に積層して該プラスチック材料の耐候性劣化を抑える目的で使用されている。

【0003】ところで、耐候性を向上させるために各種のプラスチック材料に紫外線吸収剤が添加されているが、紫外線吸収剤はプラスチック材料に比べると分子量が低いため、このプラスチック材料を長時間屋外で使用していると紫外線吸収剤が徐々にブリードアウトしてくる。また、紫外線吸収剤の融点はプラスチック材料に比べて低いので、フィルム製造時にフィルムが接するキャスティングロールや引き取りロール表面だけでなくフィルム表面自体も汚れてしまう。しかも結果として紫外線吸収剤の含有濃度も減少するという問題点もある。更に、同様のことは、紫外線吸収剤を混入させたプラスチックフィルムを基材樹脂に熱ラミネートする際にも起こり、紫外線吸収剤がブリードアウトして、紫外線吸収剤の含有濃度が減少してしまう。

【0004】これを改善するためにプラスチック材料のポリマー鎖中に紫外線吸収性モノマーを共重合させたり、グラフトさせる方法が考えられるが、プラスチックの物性を低下させやすく、また紫外線吸収性成分の動きが束縛されて十分な耐候性効果が得られないことが多い。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の種々の問題点を解消した、耐候性の良いアクリル樹脂フィルムを提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決する為の手段】すなわち本発明は、紫外線吸収剤を共重合させたポリマーと紫外線吸収剤とを含有する耐候性アクリル樹脂フィルムである。

【0007】紫外線吸収性モノマーを重合させたり共重

10

20

30

40

50

合させて得た紫外線吸収性ポリマーをプラスチック材料に添加することは、前述の如くよく知られている。しかし、これらを単独で用いる場合には紫外線吸収性能を持たせるためにどうしても添加量を増やすざるを得ない。特にフィルムの場合には、添加量を増やすと物性の低下が著しくなってしまう。また相溶性の問題を考えなくてはならない。本願発明は、紫外線吸収性ポリマーと紫外線吸収剤とを併用することにより、紫外線吸収性ポリマーの添加量を少なくして優れた紫外線吸収性能を持たせたものである。このように紫外線吸収性ポリマーと紫外線吸収剤とを併用すると、紫外線吸収剤の使用量も少なくてすむので前述の紫外線吸収剤のブリードアウト、フィルム製造時やラミネート加工時のフィルム汚染の問題点も解消することができ、フィルムの透明性も改善できる。

【0008】本発明で用いる紫外線吸収剤を共重合させた紫外線吸収性ポリマーとしては、ビニル単量体と共重合可能な官能基を有するベンゾフェノンやベンゾトリアゾールとメタクリル酸メチルなどの単量体との共重合体が用いられるが、2-ヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシエトキシ)ベンゾフェノンとメタクリル酸メチルの共重合体が特に好ましい。この共重合体はアクリル樹脂との相溶性も良く、良好な紫外線吸収剤であることを見い出した。

【0009】また、この紫外線吸収性コポリマーの平均重量分子量は、10万以下であることが望ましい。分子量が数10万のオーダーになるとアクリル樹脂との相溶性が悪くなり、フィルム表面に凹凸が発生したり、透明性が低下するので好ましくない。また、あまり分子量が低いとコポリマーの耐熱性が低下し、成形時に分解しやすくなる。従って望ましくは1万~10万の範囲に分子量を設定すべきである。

【0010】更に上記のコポリマーにおいては、2-ヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシエトキシ)ベンゾフェノンとメタクリル酸メチルの組成比は、10/90~60/40の間に設定しておくことが必要である。2-ヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシエトキシ)ベンゾフェノン自体はアクリル樹脂との相溶性があり良くないため、2-ヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシエトキシ)ベンゾフェノンの割合をあまり増やすと、紫外線吸収性能は良くなるが、フィルムの透明性を損なうことになる。但し2-ヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシエトキシ)ベンゾフェノンの割合が少ないと、紫外線吸収性能を出すためには、フィルム中の濃度を増やすなくてはならない。

【0011】紫外線吸収性コポリマーのアクリル樹脂フィルムへの添加量は、50μm厚に対し1~5%位にとどめるべきである。紫外線カット性を維持させるためにはできるだけ添加量を多くする方が良いが、あまり添加量を高くするとフィルム物性への悪影響が生じ、またフ

イルムの製膜性が低下する。

【0012】本発明で用いられる紫外線吸収剤は、一般に用いられている紫外線吸収剤から選択することができる。紫外線吸収剤としてはフェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレートなどのサリシル酸系、2-4ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシー-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシー-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシー-4-デシルオキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレートなどのシアノアクリレート系がある。また、これらその他にニッケルビス(オクチルフェニル)サルファイド、(2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノラート)-n-ブチルアミンニッケルなどの紫外線吸収剤やビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケートのようなヒンダードアミン系光安定剤などから選択しても良い。これらの紫外線吸収剤は単独で用いることもあるいは2種以上を混合して用いることも可能である。

【0013】一般的紫外線吸収剤の添加量はフィルム厚が $50\mu\text{m}$ とした場合紫外線吸収剤の種類によって異なるが1~3%程度が適当であり、これ以上の添加量ではブリードアウトが激しくなったり、フィルムの物性に悪影響が出てくる。従って性能を満足させるための最低限の添加量に抑えることが望ましい。

【0014】本発明はコポリマー型紫外線吸収剤と一般的紫外線吸収剤の併用によるものであるが、その両者の合計の添加量も望ましくは5%以下に抑えるべきであり、あまり添加量が大きいと、フィルム物性への悪影響が大きくなり好ましくない。本発明で用いるアクリル樹脂は、特公昭49-46158号公報、特公昭59-36645号公報、特開昭57-140161号公報、特開昭58-62046号公報、特開昭63-77963号公報などに記載されているようなアクリル系多層構造

重合体が好ましい。また、厚みが厚く強度保持ができる場合にはメチルメタクリレートを主成分とするアクリル樹脂を用いても良い。

【0015】本発明のアクリル樹脂フィルムは適当な基材樹脂に熱ラミネートすることができる。このような基材樹脂としてはアルリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリスチロール樹脂などのフィルムまたはシートが挙げられる。これらの基材樹脂に熱ラミネートすることによって、基材樹脂の耐候性を大きく改善でき、更にこれを熱加工して、サンルーフ、看板、ドームなどを製造することもできる。

【0016】本発明の好ましい実施態様は次のとおりである。

1. メチルメタクリレートと2-ヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシエトキシ)ベンゾフェノンの組成比が重量部で90/10~60/40である請求項2記載の耐候性アクリル樹脂フィルム。

【0017】2. 紫外線吸収剤を共重合させたポリマーと紫外線吸収剤の合計量の濃度がアクリル樹脂100重量部に対し1~5重量部である請求項1記載の耐候性アクリル樹脂フィルム。

【0018】3. 紫外線吸収剤を共重合させたポリマーの重量平均分子量が10万以下である請求項1記載の耐候性アクリル樹脂フィルム。

【0019】

【実施例】

実施例1~6及び比較例1~3

コポリマー型紫外線吸収剤Aとして2-ヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシエトキシ)ベンゾフェノン30重量部とメタクリル酸メチル70重量部からなる分子量35000の共重合体、コポリマー型紫外線吸収剤Bとして2-ヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシエトキシ)ベンゾフェノン50重量部とメタクリル酸メチル50重量部とからなる分子量35000の共重合体及び紫外線吸収剤としてチヌピンP〔商標名、チバガイギー社製: 2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール〕を用意した。アクリル樹脂としてハイベットHBS000〔商標名、三菱レイヨン株式会社製〕を用いて、表1の組成でそれぞれ $50\mu\text{m}$ 、 $75\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ のフィルムを作成した。

【0020】

【表1】

5

6

	アクリル樹脂 (重量部)	コポリマー型紫外線吸収剤		チヌビンP (重量部)
		A (重量部)	B (重量部)	
実施例 1	9 8	1		1
実施例 2	9 7	2		1
実施例 3	9 6	3		1
実施例 4	9 8		1	1
実施例 5	9 7		2	1
実施例 6	9 6		3	1
比較例 1	9 7	3		
比較例 2	9 7		3	
比較例 3	9 7			3

【0021】これらのフィルムについて透過光分布、全光透過性及びブリードアウト性を調べた。

【0022】(透過光分布)各フィルムについて透過光分布を測定した。その結果を順に図1～図9に示す。比較例1は、コポリマー型紫外線吸収剤Aを3%添加したものであるが、図7に示すごとく、透過曲線を見ると100μmまで厚くしても、350mmまでしか紫外線をカットできず、しかも透過のカーブの立ち上がりがゆるやかで、シャープにカットできていない。ちなみに厚さ100μmのこの濃度を50μmに換算すると6%に相当する。フィルムの物性が低下するのみならず、コストの上昇にもつながってしまう。

【0023】この傾向は、コポリマー型紫外線吸収剤Bを3%添加した比較例2の場合も同様である。この場合はメタクリル酸メチルの割合が少ないので、100μmのように厚くなると透過率も下がってくることがわかる。比較例3はチヌビンPを3%添加したフィルムであ*

*る。この場合は紫外線カット性能はかなり良好ではあるものの、フィルム製膜時に、ロール汚れがひどく、製造上に問題が生じた。

【0024】しかし実施例1～6では、図1～図6にみると、紫外線カット性もシャープカット性も良好であり、かつチヌビンPが1%という低濃度であるためにフィルム製膜時のロール汚れも極めて少なかった。

【0025】(全光透過性)表2は、フィルムの全光透過性とヘーズの値を示したものである。実施例1～3のようにメタクリル酸メチルの割合の多いコポリマー型紫外線吸収剤Aを添加した場合は透明性が良く、ヘーズの値も小さい。メタクリル酸メチルの割合が少ないコポリマー型紫外線吸収剤Bを添加した場合は、実施例6のようにややヘーズの値が高くなってくる傾向を示したが、この程度では実用上問題ない。

【0026】

【表2】

7

8

	厚さ (μ m)	全光透過率 (%)	ヘーズ
実施例 1	50	93.3	1.1
	75	93.1	1.3
	100	93.1	1.0
実施例 2	50	93.2	1.1
	75	93.1	1.1
	100	93.1	1.0
実施例 3	50	93.3	1.1
	75	93.1	0.9
	100	93.1	1.2
実施例 4	50	93.2	0.9
	75	93.1	1.1
	100	93.0	0.9
実施例 5	50	93.1	1.2
	75	93.0	1.3
	100	92.7	1.7
実施例 6	50	92.9	1.3
	75	92.9	1.9
	100	92.5	2.3

【0027】(ブリードアウト性) 図10及び図11は、実施例1の50 μ mのフィルムと比較例3の50 μ mフィルムを80°C 24時間炉加熱した後の透過光分布をそれぞれ示したものである。比較例3のチヌビンP単独ではブリードアウトにより、紫外線カット能力が低下しているが、実施例1のコポリマー型紫外線吸収剤を併用したものはブリードアウト性が改善されることがわかる。

【0028】

【発明の効果】本発明のアクリル樹脂フィルムは、紫外線吸収剤を共重合させたポリマーと紫外線吸収剤とを併用して含有させたので、屋外での長期使用において紫外線吸収剤のブリードアウトを生じることがなく、またフィルムの製造時や他の基材樹脂への熱ラミネート時においても紫外線吸収剤のブリードアウトを生じることがない。そして、耐候性が極めて優れているので、工業上優れた効果を奏する。

* 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1の積層フィルムの透過光分布図である。

【図2】本発明の実施例2の積層フィルムの透過光分布図である。

【図3】本発明の実施例3の積層フィルムの透過光分布図である。

【図4】本発明の実施例4の積層フィルムの透過光分布図である。

【図5】本発明の実施例5の積層フィルムの透過光分布図である。

【図6】本発明の実施例6の積層フィルムの透過光分布図である。

【図7】本発明の比較例1の積層フィルムの透過光分布図である。

【図8】本発明の比較例2の積層フィルムの透過光分布図である。

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

9

【図9】本発明の比較例3の積層フィルムの透過光分布

図である。

【図10】本発明の比較例3の積層フィルムのブリード

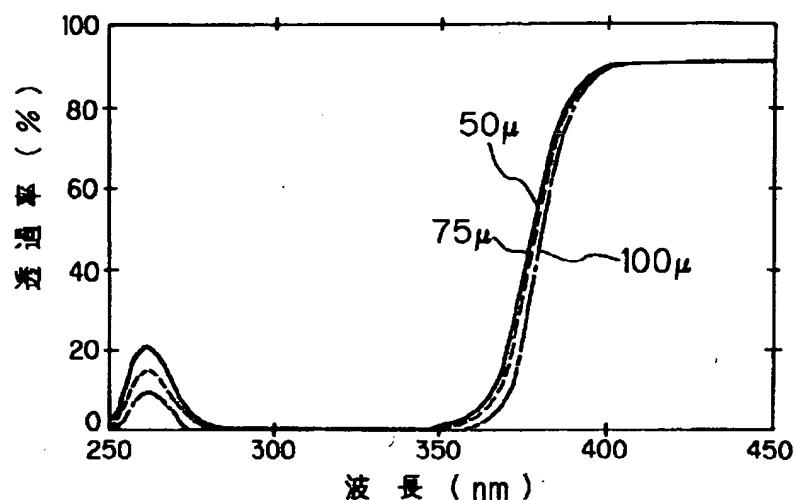
10

アウト性を示す図である。

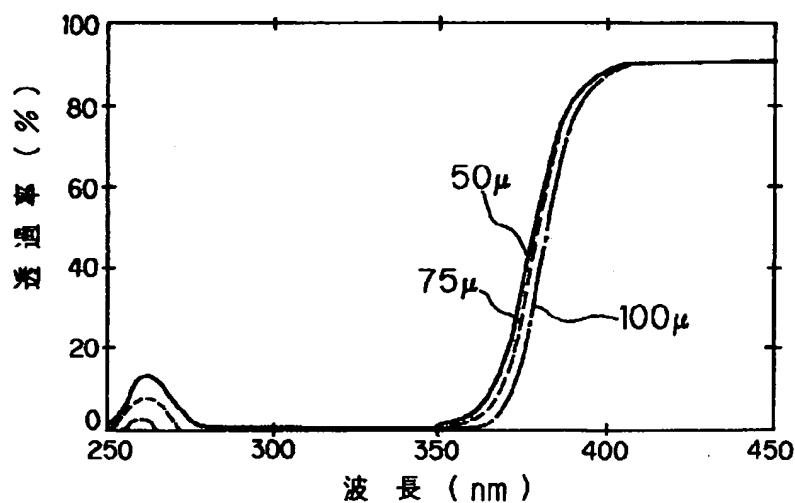
【図11】本発明の実施例1の積層フィルムのブリード

アウト性を示す図である。

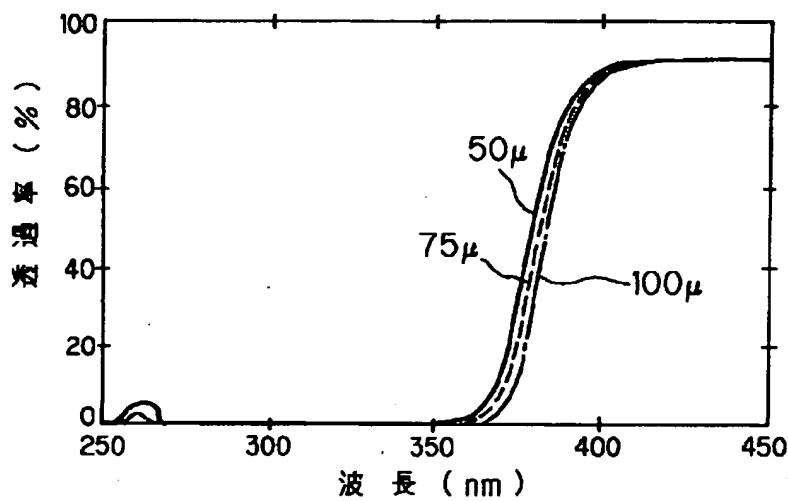
【図1】



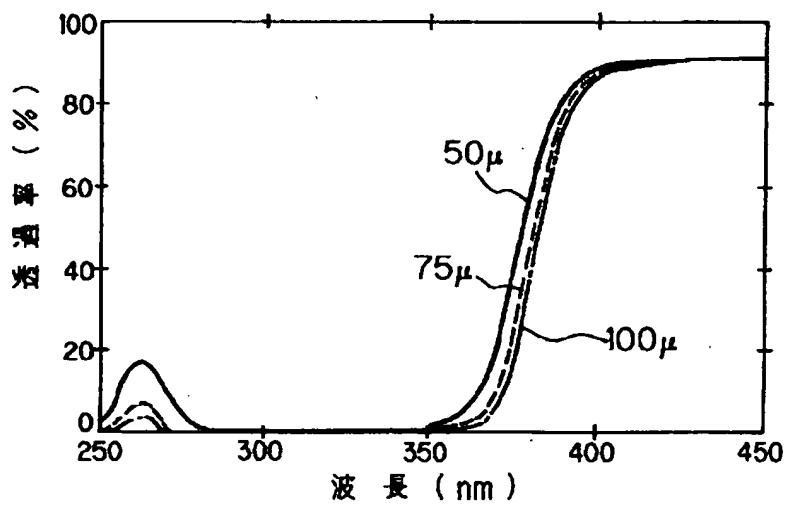
【図2】



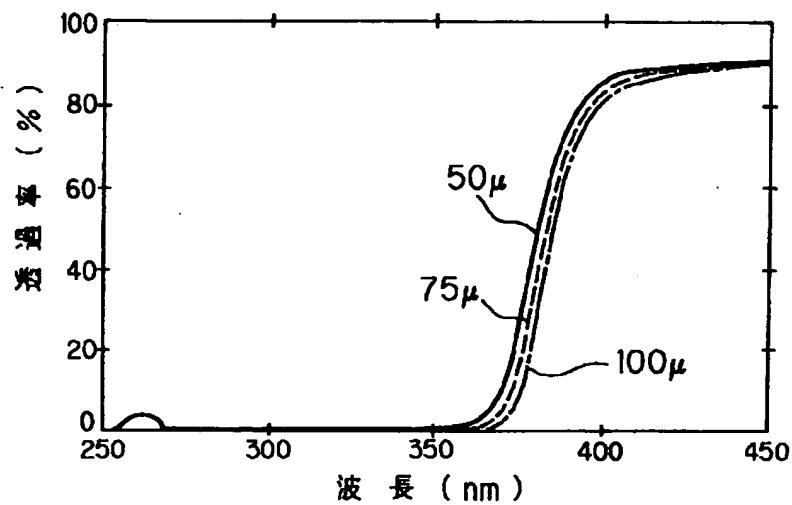
【図3】



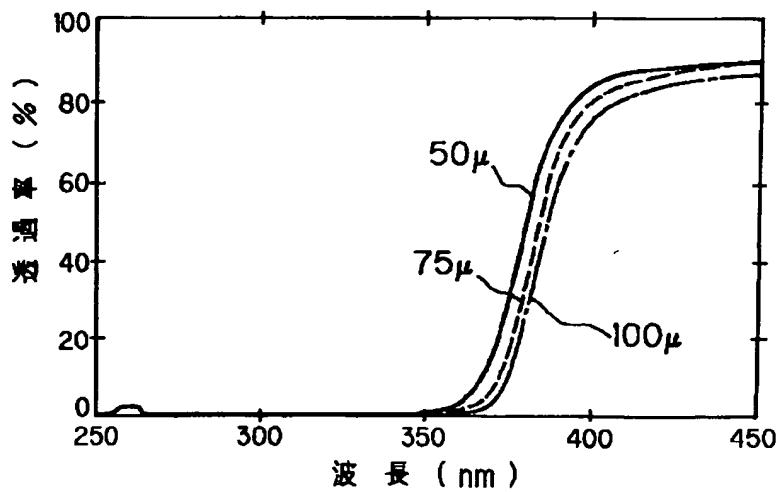
【図4】



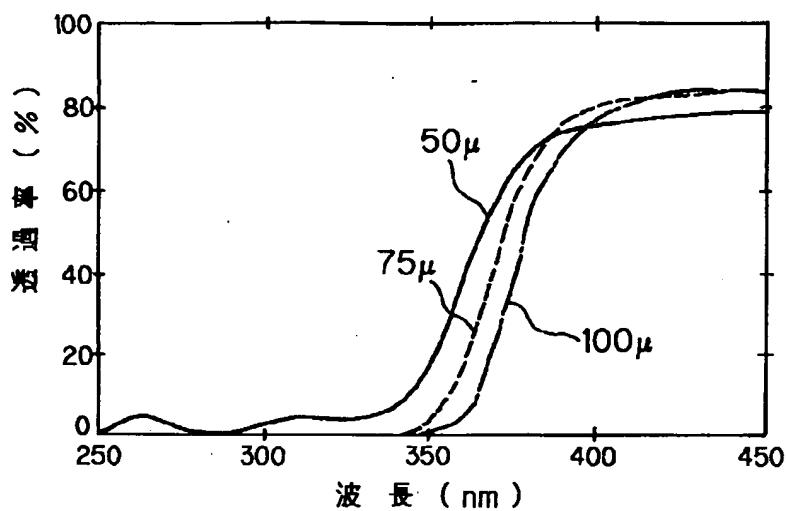
【図5】



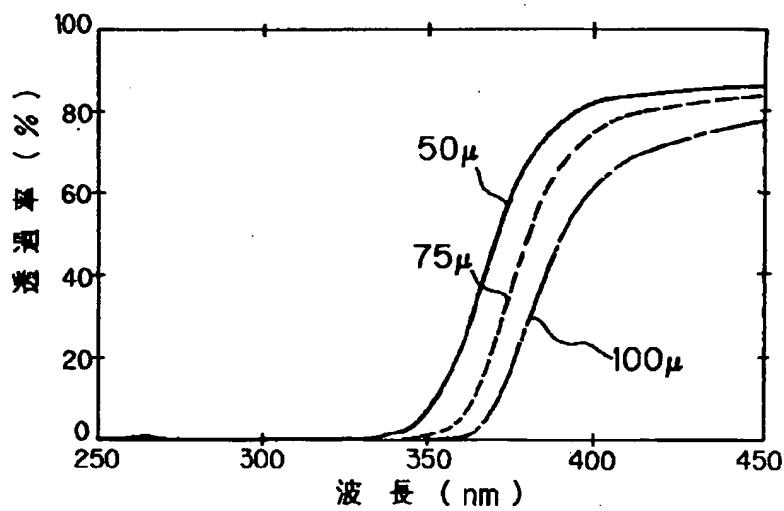
【図6】



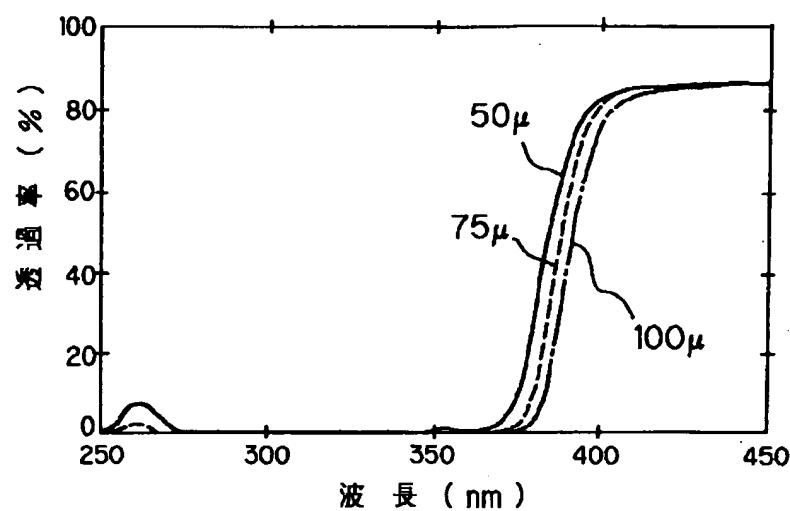
【図7】



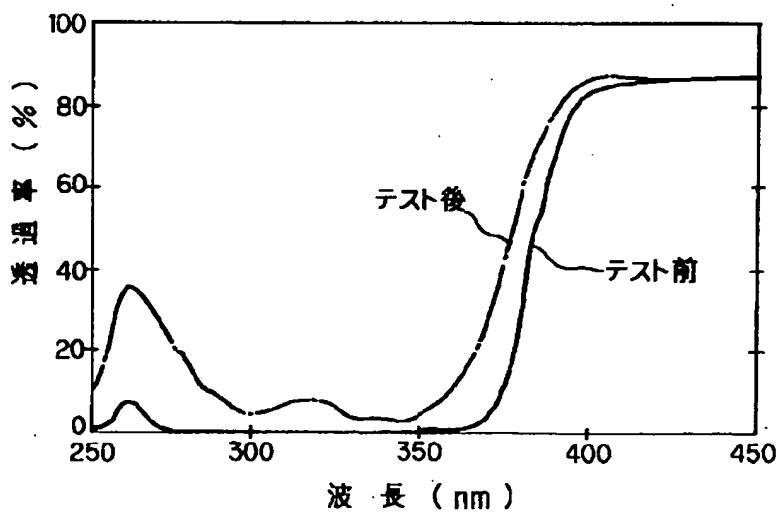
【図8】



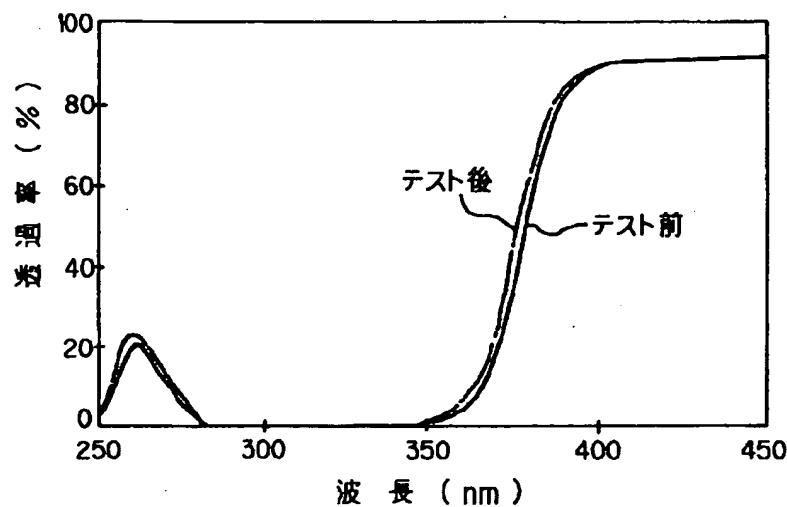
【図9】



【図10】



【図11】



【手続補正書】

【提出日】平成4年5月20日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】 耐候性が改良されたアクリル樹脂フィルム